

METHOD FOR FORMING FERRITE FILM

Publication number: JP61222924

Publication date: 1986-10-03

Inventor: ABE MASANORI; TAMAURA YUTAKA; IKEDA SHOJI;
OISHI MASAO

Applicant: NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- International: C01G49/00; H01F10/20; H01F41/24; C01G49/00;
H01F10/10; H01F41/14; (IPC1-7): C01G49/00;
H01F10/20

- European:

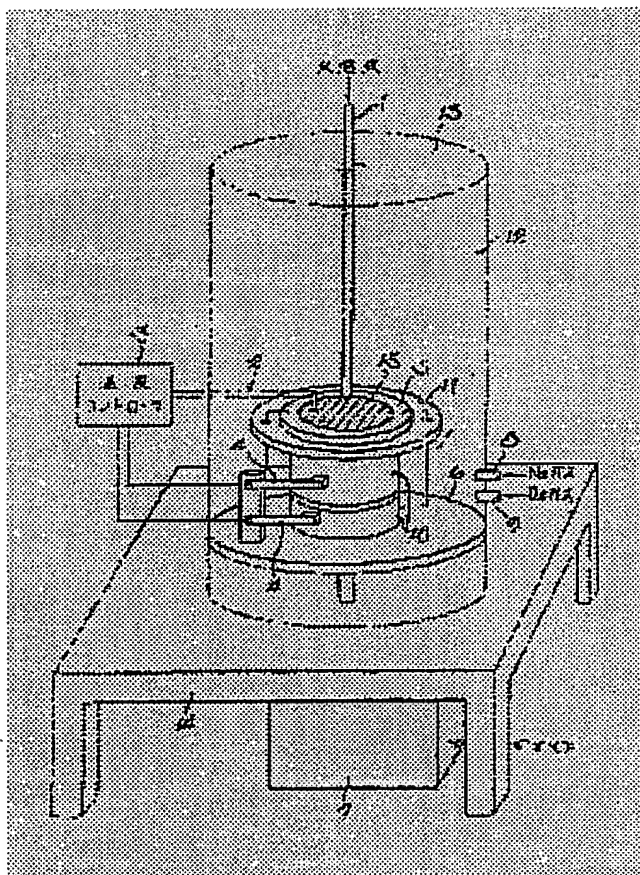
Application number: JP19850064160 19850328

Priority number(s): JP19850064160 19850328

Report a data error here

Abstract of JP61222924

PURPOSE: To produce a ferrite film in high productivity, by adsorbing an aqueous solution containing ferrous ion and an anion such as acetate group to a solid surface, supplying oxygen to the system, and carrying out the ferrite crystallization reaction on the solid surface. **CONSTITUTION:** The rotary disk 11 is placed in the outer cylinder 12, and a solid 15 having adsorption activity is fixed to the ceramic heater 5 attached to the disk 11. An aqueous solution containing at least ferrous ion as a metallic ion and an anion such as acetate group, carbonate group, etc.; (e.g. aqueous solution of ferrous ammonium acetate) is dripped continuously through the inlet pipe 1 onto the solid 15 to keep the surface of the solid 15 in a state wet with a thin liquid film. N₂ gas and O₂ gas are introduced through the gas-introducing pipes 8, 9. The oxidization of ferrous hydroxide ion or the ion and other metal hydroxide ion takes place by this process, and a ferrite film is formed on the solid 15 by the resultant ferrite crystallization reaction.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-222924

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月3日

C 01 G 49/00
// H 01 F 10/207202-4G
7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 フェライト膜の形成方法

⑯ 特 願 昭60-64160

⑰ 出 願 昭59(1984)12月27日

⑱ 特 願 昭59-275187の分割

⑲ 発 明 者 阿 部 正 紀 東京都大田区西嶺町9丁目6番705号
 ⑲ 発 明 者 玉 浦 裕 横浜市港南区日野町856-3 港南台住宅13-105
 ⑲ 発 明 者 池 田 承 治 寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
 ⑲ 発 明 者 大 石 雅 夫 寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

フェライト膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属イオンとして少なくとも第1鉄イオン

を含み、かつ酢酸基又は炭酸基をアニオンとした水溶液により、吸着活性をもった固体表面を薄い液膜で覆らした状態に維持し、この液膜内に酸素を供給することで、水酸化第1鉄イオン又はこれと他の水酸化金属イオンを酸化させてフェライト結晶反応を行なわせることを特徴としたフェライト膜の形成方法。

(2) 固体表面上への薄い液膜の形成を含酸素雰囲気下で行なうことで、液膜中に酸素を供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜の形成方法。

(3) 固体表面上の薄い液膜に含酸素気体を吹き付けることで、液膜中に酸素を供給すること

したフェライト膜の形成方法。

(4) 固体表面上に水溶液を噴霧するためのガスに含酸素気体を用いることで、液膜中に酸素を供給することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載したフェライト膜の形成方法。

(5) 固体表面上の液膜を形成する水溶液は、重力又は遠心力によって流動性が付与されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載したフェライト膜の形成方法。

(6) 固体表面上の液膜を形成する水溶液が、付与された流動性により固体表面から連続的に流出するようになっていることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項に記載したフェライト膜の形成方法。

(7) 第1鉄イオンを含む水溶液は、更に Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 V^{3+} 、 $5+$ 、 Sb^{5+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 $4+$ 、 $5+$ 、 Ti^{4+} 、 Rd^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 、

くともいずれかを含むことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載したフェライト膜の形成方法。

(8) 固体表面がプラズマで前処理されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(7)項のいずれかに記載したフェライト膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の利用分野】

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用されている Fe^{3+} を含むスピネル型フェライト膜の作製法に係り、特に金属、非金属を問わず固体表面に、少なくとも第1鉄イオンを水溶液を用いて高温(300℃以上)での熱処理を必要とせずに、スピネル型構造の結晶性フェライトを効率よく堆積・作成させる方法に関する。

【発明の背景】

従来、フェライト膜を固体表面に形成する方

法として、電気放電電着法、(3)、スパッタ、真空蒸着、アーク放電などの乾式メッキ法、(4)、熔融スプレー法、(5)、気相成長法などが従来知られているが、前記(1)～(3)の方法では膜を非晶質状態で堆積させた後書写するフェライト結晶構造をもった膜とする手法であるため、(1)、(2)では700℃の高温の熱処理、(3)ではフェライトが金属元素として鉄のみを含む場合でも300℃以上、鉄以外の金属元素をも含む場合には700℃以上の高温で熱処理を施さねばならない。また(4)の方法では膜堆積中において基板を1000℃以上に保たねばならず、更に(5)の方法でも基板が高融点の酸化物単結晶のものでなければならぬので、結局これらのいずれの方法によっても融点、分解温度の低い物質を基板として用いることができない制約があった。

そこで、本発明者等は、前記した従来のフェライト膜形成の方法とはその技術思想を全く殊

法としては、バインダーを用いる塗布法あるいはシート法によるか、バインダーを用いない方法によるかに大別されている。

塗布法によるフェライト膜の例としては、現在磁気テープ、磁気ディスク等には広く用いられているが、(イ)フェライト粒子の間の非磁性のバインダーが存在するため磁気記録密度が低く、また磁気光学素子、磁歪素子、磁気音響素子などの多結晶であることを必要とする素子には利用できない、(ロ)膜の磁気異方性を得るのにフェライト粒子の形状異方性を利用するため、針状の微粒子が得られる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 に限られる、という制約があった。

またシート法によるフェライト膜は、フェライト粒子の充填率が低いために1mm以上の厚い膜として電波吸収体として利用される程度であり、高充填率を必要とする前記した各種素子には利用できないという制約がある。

一方、バインダーを用いないフェライト膜作製法としては、(1)、溶液コート法、(2)

イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を接触させて、前記固体表面に FeOH^+ 又はこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、吸着 FeOH^+ の酸化によりフェライト結晶化反応を行なわせるフェライト膜形成法を提案(特開昭59-111929号公報)した。

このフェライト膜形成法は、例えば、水溶液浴中のフェライトを構成する金属をフェライトとして析出させる目的に従い、まず固体と水溶液の境界面における界面活性を利用した固体表面での反応により、金属イオンを固体表面に吸着させ、次いで該金属イオンを適宜の方法で酸化せしめて、フェライト膜を形成せしめるものである。

代表的には、 Fe^{3+} を含むスピネル型構造の結晶性フェライト膜は、以下の方法により形成される。

すなわち、少なくとも FeOH^+ を含む水溶液中に、吸着に対して界面活性をもつ固体を浸す

これを化学式で表すと次 (I) 式の如くなる。



なお、水溶液中に第1鉄イオンが FeOH^+ 以外の形すなわち $\text{FeA}_{\beta}^{+(2-\alpha\beta)}$ (ただし A は価数 α の陰イオンであり、例えば SO_4^{2-} とすれば $\alpha=2, \beta=1$) で存在し、加水分解を伴って前記 (I) 式の反応を次式の如く生じさせる場合



には、pHを一定に保つ操作を行なうことがよい。

次に前記固体表面に吸着されている FeOH^+ を、次 (II) 式の如く酸化させると



固体表面上に均一な FeOH^{2+} の層が形成される。

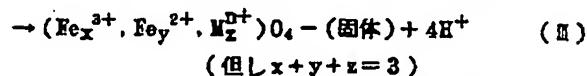
そしてこのようにして得られた固体表面上の FeOH^{2+} は、前記水溶液中の FeOH^+ 、あるいは更に他の金属の水酸化イオン $\text{MOH}^{+(n-1)}$ と反応し、次 (III) 式の如くフェライト結晶化反応を生じ、フェライト結晶を生成する。

て固体表面にフェライト膜を形成させる場合においては、膜全体を均質化、均一化した製品を工業的規模で効率よく生産するための工夫が望まれることは言うまでもなく、このためには、フェライト膜を析出堆積させる固体表面に対して、フェライト膜生成反応のために好適にコントロールされた原料水溶液を適切に供給することと、固体表面近傍の液中からは、フェライト膜の構成成分を除いた余分な成分を除去して、膜の均一、均質化を阻害する影響の可及的低減とが求められている。

[発明の目的]

本発明は、かかる点に鑑みて、フェライト膜形成のためのフェライト結晶化反応を固体表面上において時間的に連続して行なわせ、これにより生産性の高いフェライト膜の形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明の別の目的は、フェライト膜形成に用いる原料水溶液を、脱酸素の状態で固体表面に供給し、かつ、フェライト膜形成に用いる



かくして、えられたフェライト結晶層の上に更に前記 (I) 式の吸着反応による $\text{FeOH}^+ - (\text{固体})$ が生ずる。したがって前記 (II) 式の酸化反応を連続的に行なわせることで、基板表面上には順次フェライト層が成長・堆積され、適宜の厚さのフェライト膜が得られることになる。

以上の反応において、水溶液中に第一鉄イオン以外の他の金属元素イオンも共存する場合には、固体表面に吸着する第一層のイオン中には FeOH^+ と共に他の水酸化金属イオンも存在することになって、前記 (I), (II), (III) 式を総称するフェライト膜生成反応の反応当初から Fe 以外の元素を含むフェライト結晶の生長が得られる。

以上のフェライト膜形成法は、水溶液中での反応を利用するものであるところから、従来法との対比の上では、以下湿式メッキ法と称するところで、以上のような湿式メッキ法に従っ

上の水溶液に酸素を含有させるようにし、このことによって貯溜した原料水溶液でのフェライト微粒子の生成防止を図ったところにある。

また本発明の更に別の目的は、固体表面上に析出堆積されるフェライト膜の均一、均質化のために、フェライト構成成分以外の成分がフェライト膜生成反応の系外に適切に移行できるようにしたところにある。

[発明の概要]

而してこれらの目的を達成するためになされた本発明よりなるフェライト膜形成方法の特徴とするところは、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含み、かつ酢酸基又は炭酸基をアニオンと含した水溶液により、吸着活性をもった固体表下面を薄い被膜で濡らした状態に維持し、この被膜内に酸素を供給することで、水酸化第1鉄イオン又はこれと他の水酸化金属イオンを行酸化させてフェライト結晶化反応を行なわせるようにしたところにある。

本発明の他の目的は、前記被膜が、被膜されたい固体表面

次のことによる。

本発明が適用される所謂湿式メッキ法においての反応からみた工程概要は、要するに次の(1),(2),(3)の過程からなる。

- (1) 水酸化第1鉄イオンの吸着
- (2) 水酸化第1鉄イオンの酸化
- (3) フェライト結晶化反応

このうち(1)の過程は通常極めて迅速であり、したがってフェライト膜生成の速度は、前記(2)及び(3)の反応速度に律速される。

ところで前記湿式メッキ法を工業的規模で実施する場合には、準備された原料水溶液を前記反応系から隔離し、これを非酸化条件の下で貯溜することが望まれるのは既に述べた通りであり、したがってかかる原料水溶液を使用しかつ酸化剤として合酸素気体を利用する場合には、フェライト膜を生成・堆積させる固体表面に前記水溶液と酸素をいかに効率よく供給するかによって、その生成の速度が決定されるといってよく、特に酸素の供給は原則として外部から水

心力の作用を与えて行なうことができる。酸素の拡散を速くする上で、液膜の厚みは通常 200μ 以下、好ましくは 100μ 以下に維持することがよい。

固体表面を常時平均的、安定的に濡らした状態に維持するためには、円盤の中央が滑らかな曲線を描いて上方に立上った尖鋭な突起の先端に水溶液を流下して周囲に水溶液を展延流動させる、水溶液を霧化して噴霧する、固体表面を傾斜ないし垂直の姿勢とする、固体表面を回転させる、等々の操作を適宜に選択したり組合せたりして行なうことが望ましい場合が多く、更に固体表面の水溶液に流動性を付与して、連続的に水溶液が固体表面から流出(オーバーフロー)するようにすれば、固体表面上の水溶液は常に新しい供給水溶液で更新され、液膜内で発生したフェライト微粒子は前記流れに従って系外に排出されることになるので特に好ましい。

固体表面に供給される水溶液の量は、一般に

浴液中への拡散に依存するため、前記(2),(3)の反応は結局酸素の拡散で律速されることになる。

このような理解に基づき、本発明においては連続操作によって生産性の高いフェライト膜の生成を行なわせるために、固体表面を酸素の拡散に有利なようにできるだけ薄い前記水溶液の液膜で連続的に濡らした状態に維持しながら、同時並行してこの液膜内に酸素を連続的に供給することを内容とした前記本発明の構成を採用するものとしたのである。本発明において固体表面を常に薄い液膜で濡らした状態に維持するための操作は、水溶液を小流量で流下するか噴霧することで行なわれ、フェライト膜を形成する固体表面を平均的に濡らし、かつ液膜の厚みをできるだけ薄くするために、固体表面に供給された水溶液には流動性を与えることが望ましく、この流動性の付与は、例えば固体表面を傾斜ないし垂直の姿勢とする、あるいは固体表面を回転盤上に載置する、などにより重力、遠

度、水溶液に付与される流動性の程度等により選択されるが、一般的には $0.1 \sim 1.0 \text{ cc/cm}^2 \text{ min}$ 程度とされることがよく、少なすぎると生成されるフェライト膜の均一、均質化の点で好ましくなく、他方多すぎると水溶液の消費が多くなる。

本発明においては、固体表面を回転する円盤上に設置して遠心力により水溶液に流動性を付与することが、液膜の平均化、薄膜化の上で好ましく、更にこの遠心力により固体表面上の水溶液を径外方に連続的に流出させることでフェライト生成の反応を常に新鮮な水溶液の下で最適に行なわせることができる。この場合固体表面は $100 \sim 2000 \text{ rpm}$ 好ましくは $150 \sim 500 \text{ rpm}$ で回転させるのが望ましい。

固体表面上の薄い液膜内へ酸素を同時並行して供給するとは、通常、前記液膜形成の操作を、合酸素気体の雰囲気中に行なって液膜表面を合酸素気体に晒す、合酸素気体を液膜表面に吹付

の噴霧ガスに含酸素気体を用いる、等の方法が適宜に選択され、前記した固体表面への水溶液の供給操作と同時並行して連続的になされるが、原料水溶液の貯蔵槽中でのフェライト微粒子の生成を起さないことを条件として、前記流下又は噴霧の前段階において液中に酸素を溶存させてもよい。

また本発明においてフェライト膜形成のために用いられる原料水溶液は、析出堆積されるフェライト膜の構成成分を除いて成分を被膜中から除去する目的のためには、次のように特定化して調整される。すなわち、水酸化第1鉄イオン FeOH^+ 、および必要に応じてその他の水酸化金属イオン $\text{MOH}^+(n-1)$ が所定の支持固体表面に吸着して一連のフェライト膜生成反応を行なうためには、前記各水酸化金属イオンを前記水溶液中に存在させることが必要であり、これは一般的には、金属塩を水に溶かして得ることによって好ましく与えられる。そしてこれらの金属イオンと共に、原料水溶液中に存在させられる

のフェライト膜に取込みされることなどの影響を与えることがないアンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン、ピリジン等のアミン類が選択される。

また原料水溶液の調整は、次のようにして行なってもよい。すなわち、塩化第1鉄、硫酸第1鉄等の塩酸基、硫酸基、過塩素酸基等の第1鉄塩を水に溶かした後アルカリを加えてpH10程度にして水酸化第1鉄の沈澱を回収し、この沈澱を適宜洗浄した後、酢酸又は炭酸を加えた水溶液中に該沈澱を添加して原料水溶液を調整するか、または硫酸第1鉄水溶液に酢酸バリウムを等量投入後生成した硫酸バリウムの沈澱を除去した液を原料液としてもよい。他の金属塩についても同様によればよい。前記において用いられるアルカリは蒸気圧の比較的高いものが適宜使用できるが、好ましくはアンモニア、アミンが望ましい場合が多い。

水酸化第1鉄は酸化され易いので以上の操作は通常非酸化雰囲気下で行なわれる。

前記した第1鉄イオンを含む水溶液に他の金属イオンを含ませる場合は、同一の槽中で同

アニオンには、酢酸基又は炭酸基が選択される。酢酸、炭酸は蒸気圧が高く、固体表面上に与えた薄い液膜が蒸発していくような系ではこれらも蒸発によって気相に移行する形で失われ、析出堆積されるフェライト膜の品質に影響することもないからである。

水溶液のpHは、水溶液中に存在するアニオン、金属イオンの種類に応じて適宜選択され、制御されるが、好ましくは6~11、より好ましくは8.5~8.5の数値範囲とされることがよい。

以上のことから、原料水溶液中に第1鉄イオン(Fe^{2+})、および必要なその他の金属イオン(M^{2+})を存在させるには、酢酸第1鉄、あるいはこれと共にコバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マンガン等の酢酸金属塩(あるいは酢酸塩に換えてこれらの炭酸金属塩)を、水に溶かしてアルカリを加えることにより前記pHの範囲に原料水溶液を調整することによって行なわれる。この場合に加えられるアルカリとしては、固体表面

時に調整してもよいし、あるいは別々の槽で調整したものをその後混合させるようにしてもよく、要は固体表面に供給される際に必要な金属イオンを含んだ原料水溶液となっていればよい。

以上述べた種々の方法により適宜調整される原料水溶液が、金属イオンとして Fe^{2+} イオンのみを含む場合には、金属元素として鉄のみを含むスピネル・フェライト即ちマグネタイト Fe_3O_4 、あるいはマグヘマイター Fe_2O_3 の膜として得られ、水溶液が Fe^{2+} イオンとその他の遷移金属イオン M^{2+} ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2,3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2,3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{V}^{2,4,5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Li}^+, \text{Na}^{4,5+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Rd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Al}^{2+}, \text{Si}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2,4+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{In}^{3+}$ など)を含む場合には、鉄以外の金属元素を含むフェライトの膜、例えばMが一種の場合にコバルトフェライト($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)、ニッケルフェライト($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)—などの膜が得られ、Mが数種の場合に $\text{Mn}-\text{Zn}$ フェライト($\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$)などの混晶フェライトの

膜の作成においても本発明は適用できるものである。

本発明において用いられる原料水溶液は、準備貯留された状態において非酸化条件を満たすことが重要であり、このために原料水溶液の作成に使用される水は通常脱気蒸留水が用いられる。

本発明において用いられる固体は、その表面において FeOH^+ の吸着に対しての界面活性を有するものであって、前記水溶液に対する耐性を有するものであれば、金属であっても非金属であっても格別支障なく使用することができる。

このような固体に使用できる物質としては、具体的には、ステンレス等の鉄を含む合金、鉄の酸化物例えば Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライト等、金、白金、パラジウム等の貴金属、蔗糖、セルロースなどのOH基を有する糖類、プラスチック等々を、ブロック状、円板状、フィルム状として、あるいは他の固体表面に付着させてなるもの、またニッケル、銅等の卑金属

ここでいうプラズマ処理とは、グロー放電、コロナ放電、マイクロ波放電により発生したプラズマによる界面活性化であり、常圧、減圧のどちらでもよい。また使用される気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、アンモニア及び含酸素気体として酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、二酸化硫黄、空気等の反応性、非反応性の気体の一種又は二種以上を用いることが可能であるが、好ましくは含酸素気体を用いることが望ましい。

プラズマ処理によって有効な界面活性を示す物質としては、金属、非金属のどちらでも良いが脱気記録媒体などへの応用を考えると、金属としてアルミニウム、ニッケル、ステンレスなど、非金属としてはポリエチレンテレフタレート、テフロン、アクリル、ポリカーボネート等のプラスチック、セラミック、ガラス、珪母などが挙げられる。

またプラズマ処理を行なうことにより、固体

イオンを固体表面に結合させたもの等々を例示的に掲げることができる。前記固体の表面は、界面活性を足す他、所望する表面平滑度を持つことが望まれる。

また本発明における固体表面の界面活性は、前記固体それ自身がその性質上本来的に備えている場合の他、本来的にはそのような性質を具わない材料の上に、表層として界面活性層を形成をさせるようにしてもよい。このような界面活性の表層を形成させる場合には、前記したような性質を本来的に有している物質を表面層コートとして大抵使用することができ、コート層形成の手段としては、固体が高圧に耐えるものであれば、スパッタリング、真空蒸着、アーケ放電、溶着法等の真空堆積法を用いて鉄の酸化物等を固体表面にコートさせてもよいし、その他の場合には、通常の化学メッキ法を用いて表層を形成させるようにしてもよい。またこれらの方法の他に、固体表面にプラズマ処理を施して界面活性を得る前処理法も有効である。

体表面上に均一な水溶液の薄膜が得られるという効果もある。

また、反応を施行させるための加温条件は、水溶液の沸点以下の範囲において好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲で行なうことがよい。

【発明の実施例】

第1図は本発明方法に実施に供せられる装置例を示したものであり、架台14上に設置された直立円筒型の外筒12内には、外部の可変モータ7を介して回転される円盤11が配置され、この円盤上のセラミックヒータ5の上にフェライト膜形成の表面を提供する固体15（以下試料固体という）が貼着等により固定設置される。セラミックヒータ5には、ブラシヘッド4、円盤型電極10を介して温度コントローラー3から電力供給され、温度は固体表面温度を検出する熱電対2（非接触配置）により所定温度に維持される。

また外筒12内は、上蓋13と底蓋6とによ

窒素ガスと酸素ガスが導入されて所定の雰囲気とされる。

1 は原料水溶液を外筒 12 に導き試料固体 15 の中央から流下供給する導入管であり、水溶液噴霧の場合には導入管 1 の先端にスプレーノズルが組付けられる。

なお、原料水溶液の流下供給は、細く連続した液流として行なわれる場合の他、液滴を連続滴下して試料固体に対し実質的に連続した液供給が行なわれる方式のものでもよい。

以下、水溶液の作成例およびフェライト膜形成の実施例について示す。

水溶液作成例 1

予め N_2 ガスなどにより酸素を脱気した蒸留水 75 ml に塩化第 1 鉄 2 g を溶かしたのち、当量の 1.5 倍のアンモニア水により水酸化第 1 鉄の沈澱を生じさせる。

これを遠心分離などにより水酸化第 1 鉄の沈澱物を溶液から分離して取出した後、別に用意した脱気蒸留水 500 ml 中に沈澱物を分散す

した後、アンモニア又はピリジンを用いて pH 7.2 となるように反応液を調製した。

水溶液作成例 5

(塩化第 1 鉄 2 g に替えて用いた) 炭酸第 1 鉄 2 g、塩化コバルト 1 g を溶かした後、水溶液作成例 1 と同様に反応液を作成し過剰の炭酸第 1 鉄である沈澱物を除去して調製した。

水溶液作成例 7

脱気蒸留水 75 ml に酢酸第 1 鉄 2 g、酢酸コバルト 1 g を溶かした後、水溶液作成例 5 と同様の手順で反応液を調製した。

水溶液作成例 8

脱気蒸留水 75 ml に硫酸第 1 鉄 2 g を溶かした後酢酸バリウム 1.8 g を入れて充分攪拌し、次いで遠心分離機により硫酸バリウムの沈澱物を取り除いた酢酸第 1 鉄水溶液を作成した。このものをトリエタノールアミンにより pH 7 に調製した。

る。この水酸化第 1 鉄分散液に酢酸を溶液が透明になるまで滴下する。

さらに、この溶液をアンモニアにより pH 7.5 になるよう調整し、酢酸第 1 鉄アンモニウム水溶液を作成した。

水溶液作成例 2

水溶液作成例 1 と同様の手順にて塩化第 1 コバルトから酢酸第 1 コバルトアンモニウム水溶液 (4 g/l) を得た。

水溶液作成例 3

脱気蒸留水 75 ml に塩化第 1 鉄 2 g、塩化亜鉛 0.2 g、塩化マンガン 2 g を溶かした後、水溶液作成例 1 と同様の製作で反応液を調製した。

水溶液作成例 4

脱気蒸留水 75 ml に塩化第 1 鉄 2 g、塩化コバルト 1 g を溶かした後、水溶液作成例 1 と同様に反応液を調製した。

水溶液作成例 5

脱気蒸留水 75 ml に酢酸第 1 鉄 2 g を溶か

実施例 1

プラズマ前処理を施した 2×4 cm のポリエチレンテレフタレート (厚み 100 μ m : 以下 PET と略称する) を第 1 図のセラミックヒータの回転円盤の中心に貼りつけて、PET 表面温度を 80 °C に維持しながら 400 rpm で円盤 11 を回転させ、一方セラミックヒータ円盤の中心に滴下ノズルで水溶液作成例 1 の水溶液を毎分 4 cc の速度で連続的に流下 (滴下) させた (PET 表面への平均的な水溶液供給量は $0.5 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$)。供給された水溶液はオーバーフローした (以下の実施例について同じ)。装置外筒内を酸素/窒素 = 1/100 の雰囲気と維持してフェライト膜の形成を行なったところ、15 分後に中心の液滴下部分を除いて (以下の実施例において同様) 膜にむらのない光沢感のあるフェライト (マグネタイト) 膜 (厚み約 0.3 μ m) が得られた。

実施例 2

(厚み100 μ m)を第1図の装置に実施例1と同様に装着し(以下の実施例において同じ)、PET表面の温度を80℃に維持しながらスプレー装置(スプレーイングシステム社、エアアトマイジングノズル、酸素ガス圧)で、水溶液作成例1の水溶液を霧化し毎分6cc(PET表面で0.3cc/cm².min;噴霧ガスN₂流量6 l/min)の速度で吹き付けた。雰囲気は酸素/窒素=1.5/100に維持した。15分後約0.25 μ mの膜にむらのない光沢感のあるフェライト(マグネタイト)膜が形成された。

実施例3

プラズマ処理を施した2×4cmのPETシート(厚み100 μ m)を第1図の装置に装着し、PET表面の温度を80℃に維持して200rpmで回転させながら真上からスプレーにより水溶液作成例1の水溶液を毎分10cc(PET表面で0.5cc/cm².min;噴霧ガスN₂流量4 l/min)の速度で吹き付けた。雰囲気は酸素/窒素=1.5/100に維持した。15分後膜にむらのない光沢

に維持した。約15分後膜にむらのない光沢のあるコバルト-フェライトの膜が0.25 μ m形成した。このものの組成を測定したところCo_{0.7}Fe_{2.3}O₄であった。

実施例6

プラズマ処理を施した2×4cmのPETシート(厚み100 μ m)を第1図の装置に装着し、PET表面の温度を80℃に維持し、200rpmで回転させながらスプレー(噴霧ガスは酸素/窒素=2/100の混合ガス、ガス流量4 l/min)により水溶液作成例1の水溶液をPET表面に0.3cc/cm².min割合で吹き付けた。15分後膜にむらのない光沢感のある0.35 μ mのフェライト(マグネタイト)膜が形成された。

実施例7

プラズマ処理を施したのPETシート(100 μ m)を第1図の装置に装着し、PET表面を80℃に維持し、200rpmで回転させながら、水溶液作成例1の水溶液をPET表面に0.5cc/cm².min

感のある約0.40 μ mのフェライト(マグネタイト)膜が形成された。

実施例4

プラズマ処理を施した2×4cmのPETシート(厚み100 μ m)を第1図の装置に装着し、80℃に加温した水溶液作成例1の水溶液をスプレー装置によりPET上に噴霧(PET表面0.3cc/cm².min;噴霧ガスN₂流量6 l/min)しながら、側方より酸素/窒素=1.5/100の混合ガスを6 l/min の割合で吹き付けた。15分後、膜にむらのない光沢感のある約0.3 μ mのフェライト(マグネタイト)膜が形成された。

実施例5

プラズマ処理を施した2×4cmのアルミシート(厚み0.5 μ m)を第1図の装置に装着し、アルミ表面を80℃に維持しながら400rpmで回転し、中央部より水溶液作成例1と水溶液作成例2の水溶液を10/4の割合で混合したものを毎分3cc/min(アルミシート表面で0.375cc/cm².min)の速度で滴下した。雰囲気は酸素と窒素=1/100

の混合ガスを6 l/min の割合で吹き付けた。15分後、膜にならない光沢感のある0.3 μ mのフェライト(マグネタイト)膜が形成された。

実施例8

プラズマ処理を施した2×4cmのPETシート(厚み100 μ m)を第1図の装置に装着し、PET表面を80℃に維持しながら水溶液作成例1の溶液を滴下してPET上に被膜を形成後、側方より酸素/窒素=2.5/100の混合ガスを6 l/min の割合で吹き付けながら、滴下をPET表面に0.3cc/cm².minの割合でつづけた。15分後、膜にむらのない光沢感のある約0.25 μ mフェライト膜(マグネタイト)が形成された。

実施例9

プラズマ処理を施した2×4cmのPETシート(厚み100 μ m)を第1図の装置に装着し、PET表面の温度を80℃に保ちながら、実施例2と同様の方法により基板上に水溶液作成例3の水

霧ガス H_2 流量 6 l/min) で噴霧させた。15分後、 $0.15 \mu\text{m}$ のフェライト膜が形成され、その組成は $Mn_{0.2} Zn_{0.5} Fe_{2.3} O_4$ であった。磁気測定の結果は典型的なソフトフェライトのものに一致した。

実施例 10

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ の PET シート (厚み $100 \mu\text{m}$) を第 1 図の装置に装着し、PET 表面の温度を 80°C に保持しながら、実施例 2 と同様の方法により水溶液作成例 4 の水溶液を基板表面状に 6 cc/min (PET 表面で $0.5 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$; 噴霧ガス H_2 流量 6 l/min) で噴霧させた。15分後、約 $0.2 \mu\text{m}$ のフェライト膜が形成され、その組成は、 $Co_{0.8} Fe_{2.2} O_4$ であった。磁気特性は、ハードフェライトに特徴的な角形比 0.3 の硬化曲線を示した。

実施例 11

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ の PET シート (厚み $100 \mu\text{m}$) を第 1 図の装置に装着し、PET 表面を 80°C に維持しながら水溶液作成例 5 の溶液を滴下して PET 上に被膜を形成後、側方よ

板表面状に 6 cc/min (PET 表面で $0.5 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$; 噴霧ガス H_2 流量 6 l/min) で噴霧させた。15分後、約 $0.2 \mu\text{m}$ のフェライト膜が形成され、その組成は、 $Co_{0.5} Fe_{2.7} O_4$ であった。磁気特性は、ハードフェライトに特徴的な角形比 0.3 の硬化曲線を示した。

実施例 14

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ の PET シート (厚み $100 \mu\text{m}$) を第 1 図の装置に装着し、PET 表面の温度を 80°C に維持し、 200 rpm で回転させながらスプレー (噴霧ガスは酸素/窒素 = $2/100$ の混合ガス、ガス流量 4 l/min) により水溶液作成例 8 の水溶液を PET 表面に $0.3 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ 割合で吹き付けた。15分後膜にむらのない光沢感のある $0.35 \mu\text{m}$ のフェライト (マグネタイト) 膜が形成された。

比較例 1

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ の PET シート ($100 \mu\text{m}$) を作成例 1 の水溶液 (80°C に加温)

り酸素/窒素 = $2.5/100$ の混合ガスを 6 l/min の割合で吹き付けながら、滴下を PET 表面に $0.3 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ の割合でつづけた。15分後、膜にむらのない光沢感のある約 $0.25 \mu\text{m}$ フェライト膜 (マグネタイト) が形成された。

実施例 12

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ の PET シート (厚み $100 \mu\text{m}$) を第 1 図の装置に装着し、PET 表面を 80°C に維持しながら水溶液作成例 6 の溶液を滴下して PET 上に被膜を形成後、側方より酸素/窒素 = $2.5/100$ の混合ガスを 6 l/min の割合で吹き付けながら、滴下を PET 表面に $0.3 \text{ cc/cm}^2 \cdot \text{min}$ の割合でつづけた。15分後、膜にむらのない光沢感のある約 $0.25 \mu\text{m}$ フェライト膜 (マグネタイト) が形成された。

実施例 13

プラズマ処理を施した $2 \times 4 \text{ cm}$ の PET シート (厚み $100 \mu\text{m}$) を第 1 図の装置に装着し、PET 表面の温度を 80°C に保持しながら、実施例 2 と同様の方法により水溶液作成例 7 の水溶液を基

板上に引き上げることにより、11秒間隔で15分間行ない、フェライト膜の形成を行った。形成された膜は、光沢感があり、 $0.05 \mu\text{m}$ の厚さがあった。水溶液の膜厚を測ったところ約 $250 \mu\text{m}$ であった。

この例では前記実施例に比べて経過時間の割に形成されたフェライト膜の厚みが薄く、また水溶液中で次第にフェライト微粒子が増加した。

【発明の効果】

本発明は以上述べた如く、固体表面への水溶液の連続供給を実現して、生産性の高いフェライト膜形成を行なえるようにしたため、工業規模での実施に多大なる利益をもたらす他、固体表面に対して水溶液を流動させながら与える場合には、常に更新された新しい液によるフェライト結晶化反応を行なわせることができて膜内に発生するフェライト微粒子の付着の弊もなく、その有用性は極めて大なるものである。また、本発明において特定される原料溶液を用い

の成分は膜液中から好適に失われるものとなっているから、固体表面上での均一、均質なフェライト膜形成が望ましく行なわれる効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

図面第1図は本発明方法の実施に用いる装置一例の構成概要を与えたものである。

代理人

谷 山 輝



本 多 小 平



岸 田 正 行



新 部 興 祐



第 1 図

